

10/538407

URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

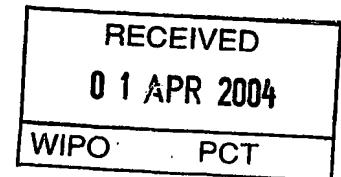
PCT/JP 03/15906



11.3.2004

ZASŁWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.,  
Warszawa, Polska



NICHIA CORPORATION  
Anan-Shi, Japonia

złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt.: „Sposób wytwarzania podłoża standaryzowanego warstwą epitaksjalną (podłoża typu template), z objętościowego monokrystalicznego azotku glinu i azotku zawierającego gal, do epitaksji warstw o wysokiej zawartości glinu oraz pod przyrządy wymagające wydajnego odprowadzania ciepła”.

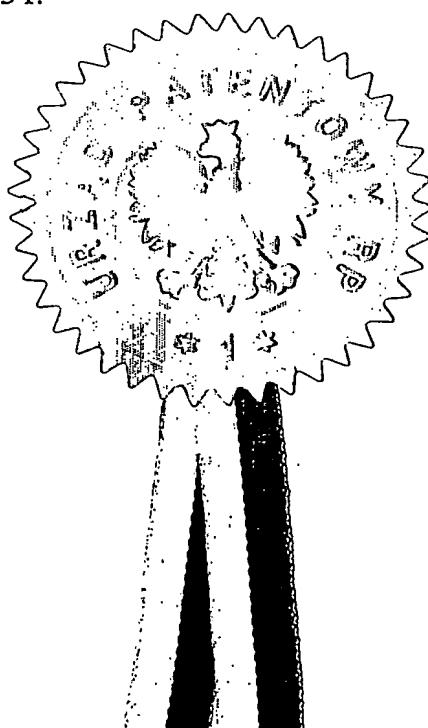
Dołączone do niniejszego zaświadczenie opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357708.

Warszawa, dnia 11 lutego 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

mgr Jowita Mazur  
Specjalista



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Sposób wytwarzania podłoża standaryzowanego warstwą epitaksjalną (podłoża typu template), z objętościowego monokrystalicznego azotku glinu i azotku zawierającego gal, do epitaksji warstw o wysokiej zawartości glinu oraz pod przyrządy wymagające wydajnego odprowadzania ciepła.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podłoża standaryzowanego warstwą epitaksjalną (podłoża typu template), z objętościowego monokrystalicznego azotku glinu i azotku zawierającego gal, do epitaksji warstw o wysokiej zawartości glinu oraz pod przyrządy wymagające wydajnego odprowadzania ciepła, poprzez wytworzenie metodą wzrostu z fazy gazowej warstwy azotku zawierającego gal na monokrystalicznym objętościowym azotku glinu wykryształzowanym na powierzchni zarodka z nadkrytycznego roztworu.

Stosowane dotąd podłoża do epitaksji z monokrystalicznych azotków zawierających gal ograniczają się w praktyce do podłoży z azotku galu otrzymywanych poprzez krystalizację z fazy gazowej. Właściwości tych podłoży, w szczególności szybkość rozpadu termicznego w środowisku procesu osadzania warstw epitaksjalnych, są wystarczające dla epitaksji azotków galu, indu oraz mieszanych azotków galowo-indowych. Jednak w przypadku osadzania azotku glinu, lub mieszanych azotków zawierających glin, korzystne jest podniesienie temperatury, w której wzrastała jest warstwa epitaksjalna. Wiąże się to jednak z szybszym rozpadem termicznym podłożowego azotku galu, co utrudnia uzyskanie warstw epitaksjalnych o wysokiej jakości. Kolejną istotną właściwością podłoży do epitaksji jest przewodnictwo cieplne w warunkach pracy wytworzonych na nich przyrządów. W przypadku przyrządów wysokiej mocy, takich jak półprzewodnikowe lasery wysokiej mocy lub tranzystory mocy, ważne jest wydajne odprowadzanie ciepła z funkcjonującego przyrządu. Zbyt wolne odprowadzanie ciepła może powodować przegrzewanie i degradację funkcjonujących przyrządów. Najwyższą przewodność cieplną z pośród azotków indu, galu i glinu posiada azotek glinu. Stosowane

dotąd podłoża z azotku galu wytwarzane metodą krystalizacji z fazy gazowej charakteryzują się znacznie niższą przewodnością cieplną niż monokrystaliczny azotek glinu. Jednakże, ze względu na różnicę parametrów sieci krystalicznej azotków galu i glinu, zastosowanie podłoży z monokrystalicznego azotku glinu powodowałoby znaczne naprężenia sieci krystalicznej osadzanych warstw z mieszanych azotków zawierających gal.

Twórcy tego wynalazku odkryli, że możliwe jest istotne podwyższenie odporności cieplnej (temperatury rozkładu termicznego w środowisku procesu osadzania warstw epitaksjalnych) powierzchni podłoża do epitaksji z monokrystalicznego azotku zawierającego gal, przy jednoczesnym wysokim przewodnictwie cieplnym takiego podłoża, oraz wysokim stopniu dopasowania sieciowego takiego podłoża do parametrów sieci krystalicznej osadzanych warstw, w tym również warstw o wysokiej zawartości glinu, poprzez wytworzenie monokrystalicznego azotku glinu w drodze krystalizacji z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego, a następnie warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) metodą wzrostu z fazy gazowej.

W polskim zgłoszeniu patentowym numer P-347918 zaproponowano sposób otrzymywania monokrystalicznych objętościowych azotków reprezentowanych przez azotek galu poprzez ich rekrytalizację z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Cechą charakterystyczną monokrystalicznych objętościowych azotków otrzymywanych przy wykorzystaniu wyżej wymienionego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego jest ich niska gęstość dyslokacji (w przypadku objętościowego GaN wynoszący  $10^4/\text{cm}^2$ ) i jednocześnie wysoka oporność właściwa (w przypadku objętościowego GaN rzędu kilku  $\Omega \cdot \text{cm}$ ), przez co nie posiadają one wymaganego dla podłoży przyrządów optoelektronicznych takich jak półprzewodnikowe diody elektroluminescencyjne (LED) czy lasery półprzewodnikowe (LD) przewodnictwa elektrycznego. Pożądane jest więc wytworzenie na podłożu uzyskanym poprzez krystalizację z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego warstwy o żądanych właściwościach elektrycznych, w szczególności warstwy o wysokim przewodnictwie typu n lub p. Stwierdzono jednakże duże trudności w domieszkowaniu krzemem (Si) wyżej wymienionych monokrystalicznych objętościowych azotków krystalizowanych z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Z drugiej strony uzyskano przewodnictwo elektryczne typu n w azotkach zawierających gal o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ ) reprezentowanych przez azotek galu i

otrzymywanych metodą wzrostu z fazy gazowej, w których można zwiększyć zawartość nośników dzięki domieszkowaniu Si.

Twórcy niniejszego wynalazku odkryli, że warstwa przewodząca prąd typu n wytworzona metodą wzrostu z fazy gazowej na podłożu z monokrystalicznego objętościowego azotku glinu wykryształzowanego z nadkrytycznego roztworu amoniaku, w porównaniu do warstw objętościowych uzyskiwanych metodą wzrostu z fazy gazowej na podłożach innego typu, takich jak szafir czy GaAs, ma zdecydowanie niższą gęstość dyslokacji i nawet po domieszkowaniu Si jakość krystaliczna warstwy azotku zawierającego gal otrzymywanej metodą wzrostu z fazy gazowej ulega poprawie. Dlatego też celem niniejszego wynalazku jest zaproponowanie metody otrzymywania przewodzącego prąd podłożu typu template z objętościowego monokryształu, w którym na objętościowym monokrystalicznym podłożu otrzymanym z nadkrytycznego roztworu amoniaku osadzona jest metodą wzrostu z fazy gazowej warstwa azotku zawierającego gal o przewodnictwie elektrycznym typu n.

Sposób wytwarzania podłożu typu template z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, znamienny tym, że w autoklawie, w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, zawierającego jony metali alkalicznych, rozpuszcza się materiał źródłowy w postaci AlN i krystalizuje azotek azotku glinu z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka z azotku zawierającego gal w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż przy rozpuszczaniu materiału źródłowego, a na tak uzyskanej warstwie azotku glinu nanosi się metodą wzrostu z fazy gazowej warstwę azotku zawierającego gal.

Sposób otrzymywania podłożu typu template z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, znamienny tym, że po rozpuszczeniu w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym amoniak i jony metali alkalicznych tworzy się nadkrytyczny roztwór o ujemnym współczynniku temperaturowym rozpuszczalności azotku glinu i co najmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, w wyniku odpowiedniego zwiększenia temperatury lub odpowiedniego zmniejszenia ciśnienia powstaje strefa przesycenia rozpuszczalności roztworu względem zarodka i poprzez kontrolę stężenia na poziomie nie powodującym powstawania spontanicznej krystalizacji przeprowadza się selektywną krystalizację azotku glinu wyłącznie na

powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka, a na tak otrzymanej warstwie azotku glinu nanosi się metodą wzrostu z fazy gazowej warstwę azotku zawierającego gal.

Sposób według zastrzeżenia 1 lub 2, znamienny tym, że warstwa azotku zawierającego gal otrzymana metodą wzrostu z fazy gazowej ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ ) o przewodnictwie elektrycznym typu n, i jest domieszkowana Si z fazy gazowej.

Podłoże typu template, uzyskane po pocięciu na płytki warstwy azotku zawierającego gal o grubości ponad 3 mm otrzymanej metodą wzrostu z fazy gazowej według zastrzeżenia 1.

Podłoże według zastrzeżenia 4, znamienne tym, że warstwa azotku zawierającego gal otrzymana i domieszkowana Si metodą wzrostu z fazy gazowej ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ ) o przewodnictwie elektrycznym typu n.

Podłoże typu template według zastrzeżenia 5 o dobrej jakości krystalicznej z gęstością dyslokacji poniżej  $10^5/\text{cm}^2$ .

Wynalazek ilustrują bliżej załączone rysunki, na których:

Fig. 1 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie przy  $p=\text{const}$  oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami temperatury a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku, Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie ciśnienia w autoklawie przy  $T=\text{const}$  oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami ciśnienia a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku, Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych w niniejszym wynalazku, Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu, Fig. 5 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z Mineralizator :  $\text{NH}_3=0,07$ ) od ciśnienia dla  $T=400^\circ\text{C}$  i  $T=500^\circ\text{C}$ , zaś Fig. 6 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu.

Pierwszy wariant niniejszego wynalazku polega na amonozasadowym wzroście kryształu i umożliwia uzyskanie monokrystalicznego azotku glinu osadzanego selektywnie na powierzchni zarodka poprzez wytworzenie transportu chemicznego w nadkrytycznym

rozpuszczalniku amoniakowym, zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów wpływających na jego amonozasadowy charakter.

Jest to sposób znamienny tym, że pozwala na otrzymanie monokrystalicznego objętościowego podłoża typu template z warstwą przewodzącą, w którym na warstwie azotku glinu osadzono metodą wzrostu z fazy gazowej warstwę azotku zawierającego gal o przewodnictwie elektrycznym typu n, dzięki temu, że w autoklawie tworzy się nadkrytyczny rozpuszczalnik zawierający amoniak i jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy w postaci AlN, po czym prowadzi się selektywną krystalizację azotku zawierającego glin z roztworu na powierzchni zarodka w warunkach wyższej temperatury lub/i niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego w postaci azotku glinu w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

W pierwszym wariantie kluczowym jest by w ramach drugiego procesu – krystalizacji, dokonać selektywnej krystalizacji na powierzchni zarodka. Stąd też drugi wariant tego wynalazku dotyczy sposobu krystalizacji objętościowego monokrystalicznego azotku glinu, znamiennego tym że pozwala na otrzymanie monokrystalicznego objętościowego podłoża typu template z warstwą przewodzącą, w którym na warstwie azotku glinu osadzono metodą wzrostu z fazy gazowej warstwę azotku zawierającego gal o przewodnictwie elektrycznym typu n i polega na przeprowadzeniu rozpuszczania w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym amoniak i jony metali alkalicznych, utworzeniu nadkrytycznego roztworu o ujemnym współczynniku temperaturowym rozpuszczalności azotku glinu i przynajmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, poprzez odpowiednie zwiększenie temperatury i/lub obniżenie ciśnienia, wytwarzaniu strefy przesycenia roztworu nadkrytycznego względem zarodka i regulację stężenia tak, by nie nastąpiła spontaniczna krystalizacja, dokonanie selektywnego wzrostu kryształu azotku glinu wyłącznie na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka.

O ile w drugim wariantie w autoklawie wytworzy się jednocześnie dwie strefy: rozpuszczania i krystalizacji, korzystnie jest kontrolować przesycenie nadkrytycznego roztworu względem zarodka poprzez regulację temperatury rozpuszczania i temperatury krystalizacji. Ponadto sterowanie temperaturą będzie ułatwione, jeśli temperaturę strefy krystalizacji ustali się w zakresie od 300 do 600°C, a różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji w autoklawie będzie utrzymywana na poziomie poniżej 150°C, a korzystniej poniżej 100°C. Regulację przesycenia nadkrytycznego roztworu

względem zarodka, można prowadzić umieszczając w autoklawie jedną lub więcej przegród oddzielających strefę rozpuszczania (o niskiej temperaturze) od strefy krystalizacji (o wysokiej temperaturze) i kontrolując wielkość przepływu konwekcyjnego między tymi strefami. Ponadto w przypadku utworzenia w autoklawie dwóch stref: rozpuszczania i krystalizacji o odpowiedniej różnicy temperatur, do regulacji przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka można użyć materiału źródłowego zawierającego gal, wprowadzanego w postaci krystalicznego GaN, którego całkowita powierzchnia jest większa od całkowitej powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantie jony metali alkalicznych wprowadzane są w postaci metali alkalicznych i/lub związków metali alkalicznych i/lub ich mieszanin, w szczególności nie zawierających pierwiastków Grupy XVII (chlorowców). Takimi jonami metali alkalicznych może być jeden lub dwa rodzaje wybrane z grupy  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Szczególnie korzystnym jest wprowadzenie ich w postaci metali alkalicznych i ich amidków i azydków w stosunku molowym do amoniaku od 1:200 do 1 : 2. Rozpuszczany w nadkrytycznym rozpuszczalniku materiał źródłowy jest azotkiem zawierającym gal lub prekursorem galu, który może tworzyć związki galowe rozpuszczalne w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

Wprawdzie metoda opisana w niniejszym wynalezku opiera się na reakcjach w środowisku o charakterze czysto amonozasadowym, dopuszczalne jest jednak zastosowanie w niej materiału źródłowego w postaci GaN otrzymanego metodą HVPE czy też inną metodą chemiczną, o ile zawarty w nim chlor lub inne inne pierwiastki Grupy XVII nie wpływają negatywnie na środowisko reakcji.

Materiałem źródłowym może być azotek zawierający gal podlegający odwracalnemu procesowi rozpuszczania w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym. Można też zastosować jego połączenie z metalicznym galem, który ulega nieodwracalnej reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

Użycie jako azotku zawierającego gal azotku galu ułatwia sterowanie procesem krystalizacji. Korzystnie jest zastosować zarodki z monokrystalicznego GaN, ale można też stosować GaN otrzymany metodą HVPE, jak również uzyskany metodami topnikowymi (flux method), zarodki otrzymywane metodą wysokociśnieniową lub zarodki posiadające powierzchnię A ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ), M ( $1\bar{1}00$ ) lub R ( $1\bar{1}02$ ) wycięte z objętościowego monokryształu uzyskanego z nadkrytycznego amoniaku. Do prowadzenia krystalizacji można też zastosować stronę azotową powierzchni C (0001).

W niniejszym wynalezku proces rozpuszczania i proces krystalizacji prowadzone są zazwyczaj równolegle, przy ich jednoczesnym rozdzieleniu przestrzennym w autoklawie. Innymi słowy, w autoklawie wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny zawierający jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i w warunkach wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego, dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantie zaleca się, by do procesu rozpuszczania materiału źródłowego zawierającego gal, dodać odrębny proces przeprowadzania nadkrytycznego roztworu do warunków o wyższej temperaturze i/lub niższym ciśnieniu. W tym przypadku w autoklawie równocześnie tworzy się przynajmniej dwie strefy różniące się temperaturą, materiał źródłowy zawierający gal umieszczony zostaje w strefie rozpuszczania o niskiej temperaturze, zaś zarodek w strefie krystalizacji o wysokiej temperaturze. Różnicę temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji należy ustalić tak, by zapewniła transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, który zasadniczo zachodzi przez konwekcję. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż 1°C, korzystniej od 5 do 150°C, a najkorzystniej niższą niż 100°C.

Uzyskiwany według wynalezku azotek zawierający gal korzystnie ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ . Rozpuszczalnik nadkrytyczny zdefiniowany jest następująco: zawiera  $\text{NH}_3$  i/lub jego pochodne oraz mineralizator w postaci jonów metali alkalicznych, a przynajmniej jonów sodu lub potasu. Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Definicja prekursora zamieszczona jest w dalszej części tekstu.

Zarodek według wynalezku posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (IUPAC 1989), i korzystnie by powierzchniowa gęstość dyslokacji tej warstwy była niższa niż  $10^6/\text{cm}^2$ .

Krystalizacja azotku zawierającego gal według wynalezku może odbywać się w temperaturach od 100 do 800°C, korzystniej od 300 do 600°C, a najkorzystniej od 400 do 550°C. Ciśnienie podczas krystalizacji azotku zawierającego gal może wynosić od 10 do 1000 MPa, korzystniej od 100 do 550 MPa, a najkorzystniej od 150 do 300 MPa.

Zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal, a stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym roztworze jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2, korzystniej od 1:100 do 1:5, a najkorzystniej od 1:20 do 1:8.

W niniejszym wynalezku uzyskuje się wzrost monokrystalicznego azotku gal wytwarzając transport chemiczny w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów wpływających na jego amonozasadowy charakter. Jest to więc technika krystalizacji o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalezku należy rozumieć według niżej przedstawionej definicji:

**Azotek zawierający gal** jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGaN, InGaN oraz związek czteroskładnikowy AlInGaN, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

**Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal** oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

**Prekursor** azotku zawierającego gal jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, innymi słowy metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

**Materiałem źródłowym** zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods) lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

**Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym** jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub

więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

**Mineralizatorem** jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

**Rozpuszczanie materiału źródłowego** zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu  $\text{NH}_3$  lub jego pochodnych  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}^{2-}$  otaczają centralnie położony gal.

**Nadkrytyczny roztwór amoniakalny** oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

**Rozpuszczalność:** Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

**Współczynnik temperaturowy i ciśnieniowy rozpuszczalności:** Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakowym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550 MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywany przez 8 dni na

poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższzonego ciśnienia utrzymywanej przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

**Przesycenie:** Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to przesycenie nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

**Transport chemiczny** azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalezku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

**Zarodek** został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek o możliwie najlepszej jakości. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si

podczas procesu wzrostu w ilości od  $10^{16}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$  nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

**Spontaniczna krystalizacja** z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnętrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje jednak również wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryztał ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

**Selektywna krystalizacja** na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zaniedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a zarazem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

**Temperatura i ciśnienie reakcji:** W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnętrz autoklawu został wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to faktyczne temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

**Autoklaw**, zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Do realizacji sposobu według wynalazku korzystnie jest zastosować następujące urządzenie, przedstawione schematycznie na Fig. 3 i Fig. 4, bliżej omówione w dalszej części opisu.

Wyżej wymieniona metoda i urządzenie pozwalają uzyskać monokrystaliczny objętościowy azotek zawierający gal. Objętościowy monokryztał ma niską gęstość dyslokacji ( w przypadku objętościowego GaN wynoszący  $10^4/\text{cm}^2$ . Ważnym jest by

monokryystaliczny objętościowy GaN miał średnicę ponad 1 cal, grubość 3mm, a korzystnie ponad 5mm. Pocięcie go piłą drutową na płytki pozwala uzyskać objętościowe monokryystaliczne podłoża o grubości 0,5mm. Objętościowe monokryystaliczne podłoża mogą być dalej zastosowane jako zarodki. Aby poprawić ich przewodnictwo elektryczne typu n warto zwiększyć stężenie nośników typu n poprzez domieszkowanie Si w trakcie wzrostu z fazy gazowej.

W przypadku osadzania azotku zawierającego gal metodą wzrostu z fazy gazowej, korzystnie jest by azotek zawierający gal uzyskiwany w nadkrytycznym amoniaku miał postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) lub by był to objętościowy monokryystaliczny  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) osadzony na GaN. Dzięki domieszkowaniu Si azotku zawierającego gal w procesie wzrostu z fazy gazowej można uzyskać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ ) o przewodnictwie elektrycznym typu n, a ponieważ został on wykryształzowany na azotku zawierającym gal otrzymanym w nadkrytycznym amoniaku, w warunkach wzrostu z fazy gazowej można wytworzyć zeń podłoże typu template o dobrej jakości krystalicznej i gęstości dyslokacji poniżej  $10^5/\text{cm}^2$ .

#### Korzystny przykład realizacji niniejszego wynalazku.

Sposób według wynalazku powala na oddzielenie procesu rozpuszczania materiału źródłowego i procesu przeprowadzenia roztworu nadkrytycznego do wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia, w których następuje krystalizacja azotku zawierającego gal na powierzchni zarodka. Ponadto obejmuje on możliwość jednoczesnegotworzenia w autoklawie przynajmniej dwóch stref różniących się temperaturą, przy czym materiał źródłowy zawierający gal jest umieszczony w strefie rozpuszczania o niższej temperaturze, zaś zarodek jest umieszczony w strefie krystalizacji o wyższej temperaturze. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji jest regulowana tak, by zapewnić zachodzący przez konwekcję transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, przy czym różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż 1oC. Azotek zawierający gal uzyskiwany w nadkrytycznym amoniaku ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ , zaś azotek zawierający gal uzyskiwany z fazy gazowej ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ . i może zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnikiem nadkrytycznym może być  $\text{NH}_3$  zawierający jony metali alkalicznych i/lub jego pochodne. Materiał

źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Zarodek posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC, 1989).

Krystalizacja azotku zawierającego gal odbywa się w temperaturze od 100 do 800°C i ciśnieniu od 10 do 1000 MPa, a zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal. Stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2.

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny GaN może posiadać gęstość dyslokacji niższą od  $10^4/\text{cm}^2$  i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec, co gwarantuje odpowiednią jakość i żywotność urządzeń półprzewodnikowych tworzonych przy jego użyciu. Jednocześnie z uwagi na przewodnictwo elektryczne podłoża, można na nie nanieść elektrodę typu n.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym  $\text{NH}_3$ , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak  $\text{KNH}_2$ . Wykres z Fig. 5 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C, przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy:  $S_m \equiv \text{GaN}_{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3) \times 100\%$ . W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór  $\text{KNH}_2$  w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym  $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$  równym 0,07. Należy się spodziewać, że rozpuszczalność  $S_m$  jest gładką funkcją temperatury, ciśnienia oraz zawartości mineralizatora, wyrażającą się wzorem  $S_m \equiv S_m(T, p, x)$ . Niewielkie zmiany  $S_m$  można wyrazić następująco:

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m / \partial T)_{p,x} \Delta T + (\partial S_m / \partial p)_{T,x} \Delta p + (\partial S_m / \partial x)_{T,p} \Delta x,$$

gdzie pochodne cząstkowe  $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ ,  $(\partial S_m / \partial p)_{T,x}$ ,  $(\partial S_m / \partial x)_{T,p}$  określają zachowanie  $S_m$  ze zmianą poszczególnych parametrów. W niniejszym opisie pochodne te są nazywane „współczynnikami” (np.  $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$  jest „temperaturowym współczynnikiem rozpuszczalności”).

Z wykresu przedstawionego na Fig. 5 wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Zależności te umożliwiają otrzymywanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal poprzez jego rozpuszczanie w warunkach wyższej rozpuszczalności oraz krystalizację w warunkach niższej rozpuszczalności. Ujemny współczynnik temperaturowy oznacza, że w obecności gradientu temperatury transport chemiczny azotku zawierającego gal wystąpi ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze. Okazało się, że również inne związki galu, a nawet gal metaliczny, mogą być źródłem amonowych kompleksów galowych. Na przykład, do rozpuszczalnika o podanym wyżej składzie można wprowadzić kompleksy galowe wychodząc z najprostszego substratu, jakim jest metaliczny gal. Następnie, poprzez odpowiednią zmianę warunków (np. podwyższenie temperatury), otrzymuje się roztwór przesycony względem azotku zawierającego gal i uzyskuje krystalizację na zarodku. Sposób według wynalazku umożliwia wzrost objętościowego, monokrystalicznego azotku zawierającego gal na zarodku i prowadzi w szczególności do wytworzenia stochiometrycznego azotku galu, otrzymywanego w postaci monokrystalicznej objętościowej warstwy na zarodku z azotku galu. Ze względu na fakt, że monokryształ taki jest otrzymywany w nadkrytycznym roztworze zawierającym jony metali alkalicznych, to również i on zawiera metale alkaliczne w ilości wyższej niż 0,1 ppm. Natomiast ze względu na chęć utrzymania czysto zasadowego charakteru nadkrytycznego roztworu, przede wszystkim w celu uniknięcia korozji aparatury, do rozpuszczalnika celowo nie wprowadza się halogenków. Sposób według wynalazku pozwala również na celowe zastąpienie od 0,05 do 0,5 Ga przez Al. Możliwość płynnej zmiany składu oznacza możliwość regulacji stałej sieci otrzymywanej azotku. Co więcej, objętościowy monokrystaliczny GaN może być domieszkowany domieszkami typu donorowego (np. Si, O) i/lub akceptorowego (np. Mg, Zn) i/lub magnetycznego (np. Mn, Cr) w koncentracjach od  $10^{17}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$ . Domieszki te zmieniają optyczne, elektryczne i magnetyczne właściwości azotku zawierającego gal. Jeśli chodzi o inne właściwości fizyczne, powstający objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada powierzchniową gęstość dyslokacji poniżej  $10^6/\text{cm}^2$ , korzystniej poniżej  $10^5/\text{cm}^2$ , zaś najkorzystniej poniżej  $10^4/\text{cm}^2$ . Ponadto, jego szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) wynosi poniżej 600 arcsec, korzystniej poniżej 300 arcsec, a najkorzystniej poniżej 60 arcsec. Najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu może posiadać gęstość defektów niższą od  $10^4/\text{cm}^2$  i

jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec (dla wiązki Cu K  $\alpha_1$ ).

Urządzenie do otrzymywania objętościowego monokryształu przedstawione zostało na rys. Fig. 3 i Fig. 4. Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żądanym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łoż 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczone w żądanym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygli w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14.

Na wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie po zakończeniu procesu i wydatnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Tak otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek galu może mieć gęstość dyslokacji mniejszą od  $10^5/\text{cm}^2$  i szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego poniżej 60 arcsec. Po pocięciu go na płytki piłą drutową pod kątem od 0,05 do 0,2 stopnia od osi głównej kryształu można w niżej wymienionych warunkach nanieść na nie metodą HVPE 3mm GaN-u o przewodnictwie elektrycznym typu n poprzez utrzymywanie przez 100 godzin prędkości wzrostu  $30\mu\text{m}/\text{h}$ .

Tak otrzymany objętościowy monokrystaliczny GaN o grubości 5mm jest cięty piłą drutową przez 25 godzin na płytki o grubości 0,5mm. Można tak uzyskać co najmniej 4 podłoża. Podłoża te oprócz dobrej jakości krystalicznej, posiadają też przewodnictwo elektryczne, mogą zatem być stosowane jako podłoża do wytwarzanych na bazie półprzewodników urządzeń optoelektronicznych jak m.in. diody laserowe.

### Przykład

W wysokociśnieniowym autoklawie 1 o średnicy 40 mm, długości 480 mm i objętości  $600\text{cm}^3$  (Fig. 6), w strefie rozpuszczania 13 umieszczono w tyglu materiał źródłowy w postaci metalicznego galu o masie 53,0g, zaś w strefie krystalizacji 14 zarodek o średnicy 1 cala i masie 2,0 g w postaci GaN otrzymanego metodą HVPE. Jako mineralizator wprowadzono 12,0 g metalicznego sodu o czystości 4N i 19,5g metalicznego potasu 4N. Następnie do autoklawu 1 wprowadzono 255,0 g amoniaku (5N) i szczerelnie zamknięto. Autoklaw 1 umieszczono w zespole pieców 4 i zagrzano do temperatury  $200^\circ\text{C}$ . Po 3 dniach temperaturę zwiększyono do  $450^\circ\text{C}$ . Ciśnienie wewnętrz autoklawu wynosiło około 230MPa. W ten sposób uzyskano nadkrytyczny roztwór amoniaku o stosunku molowym wynoszącym:  $\text{KNH}_2 : \text{NH}_3 = 0,035$ ;  $\text{NaNH}_2 : \text{NH}_3 = 0,035$ .

Po upływie 1 dnia temperaturę strefy rozpuszczania 13 obniżono do  $370^\circ\text{C}$ , zaś temperaturę strefy krystalizacji 14 podwyższono do  $500^\circ\text{C}$ . W tych warunkach autoklaw 1 pozostawiono przez kolejnych 20 dni (Fig.6). W wyniku procesu materiał źródłowy w strefie rozpuszczania 13 uległ częściowemu rozpuszczeniu i nastąpiła krystalizacja

azotku galu na zarodku HVPE w strefie krystalizacji 14. Łączna grubość monokrystalicznej warstwy po obu stronach zarodka wynosiła około 5mm.

Tak uzyskany kryształ poddano następującym procesom, aby można było wykorzystać go jako podłożę:

1) Monokrystaliczną warstwę o grubości 5 mm osadzoną na zarodku z HVPE-GaN umieszczono w piecu i poddano wygrzewaniu (annealing) przez od 1 do 5 godzin w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu i w temperaturze od 600°C do 900°C.

2) Następnie próbkę umieszczono na pile drutowej produkcji Takatori Corp. Próbkę ustawiono pod kątem nachylenia mniejszym od 1stopnia, aby nadać jej odchylenie od osi głównej kryształu (off-angle). Następnie piłą drutową pocięto próbkę na 5 płytka, uzyskując w ten sposób próbki o odchyleniu od osi głównej kryształu od 0,05 do 0,2 stopni.

3) Następnie próbki te umieszczono w piecu i poddano ponownemu wygrzewaniu (annealing) przez od 1 do 5 godzin w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu i w temperaturze od 600°C do 900°C. (Tak przygotowane próbki nazywane są podłożami GaN)

4) Następnie podłoż GaN przyklejono klejem do podstawek stosowanych do polerowania, umieszczono na szlifierce produkcji firmy Logitech Ltd. i polerowano kolejno z każdej ze stron. W procesie polerowania używano nasypu diamentowego oraz koloidalnej krzemionki lub roztworu tlenku glinu (o pH od 3 do 6 lub od 9 do 11) uzyskując w efekcie szorstkość powierzchni poniżej 10Å.

5) Następnie na powierzchni podłoża GaN metodą HVPE w niżej wymienionych warunkach naniesiono warstwę ochronną GaN lub AlGaN o grubości kilku  $\mu\text{m}$ , dzięki czemu uzyskano podłoż typu template. Warunki procesu HVPE: Temperatura reakcji: 1050 °C, ciśnienie reakcji: atmosferyczne (0,1 Mpa), ciśnienie cząstkowe amoniaku: 0,03 MPa, ciśnienie cząstkowe  $\text{GaCl}_3$ : 100 Pa, wodorowy nośnik gazowy.

6) Ewentualnie na podłożu GaN z powyższą warstwą ochronną lub na podłożu GaN nie zawierającym warstwy ochronnej, metodą HVPE wytworzono warstwę GaN o

grubości około 3mm. Po pocięciu i wypolerowaniu zgodnie z wyżej opisanymi sposobami otrzymano podłoże typu template o grubości około 0,5mm stosowane w urządzeniach optoelektronicznych.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska

Rzecznik patentowy

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podłoża typu template z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, znamienny tym, że w autoklawie, w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, zawierającego jony metali alkalicznych, rozpuszcza się materiał źródłowy w postaci AlN i krystalizuje azotek azotku glinu z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka z azotku zawierającego gal w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż przy rozpuszczaniu materiału źródłowego, a na tak uzyskanej warstwie azotku glinu nanosi się metodą wzrostu z fazy gazowej warstwę azotku zawierającego gal.
2. Sposób otrzymywania podłoża typu template z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, znamienny tym, że po rozpuszczeniu w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym amoniak i jony metali alkalicznych tworzy się nadkrytyczny roztwór o ujemnym współczynniku temperaturowym rozpuszczalności azotku glinu i co najmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, w wyniku odpowiedniego zwiększenia temperatury lub odpowiedniego zmniejszenia ciśnienia powstaje strefa przesycenia rozpuszczalności roztworu względem zarodka i poprzez kontrolę stężenia na poziomie nie powodującym powstawania spontanicznej krystalizacji przeprowadza się selektywną krystalizację azotku glinu wyłącznie na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka, a na tak otrzymanej warstwie azotku glinu nanosi się metodą wzrostu z fazy gazowej warstwę azotku zawierającego gal.
3. Sposób według zastrzeżenia 1 lub 2, znamienny tym, że warstwa azotku zawierającego gal otrzymana metodą wzrostu z fazy gazowej ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ ) o przewodnictwie elektrycznym typu n, i jest domieszkowana Si z fazy gazowej.

4. Podłoże typu template, uzyskane po pocięciu na płytka warstwy azotku zawierającego gal o grubości ponad 3 mm otrzymanej metodą wzrostu z fazy gazowej według zastrzeżenia 1.
5. Podłoże według zastrzeżenia 4, znamienne tym, że warstwa azotku zawierającego gal otrzymana i domieszkowana Si metodą wzrostu z fazy gazowej ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ ) o przewodnictwie elektrycznym typu n.
6. Podłoże typu template według zastrzeżenia 5 o dobrej jakości krystalicznej z gęstością dyslokacji poniżej  $10^5/\text{cm}^2$ .

Zgłaszący:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

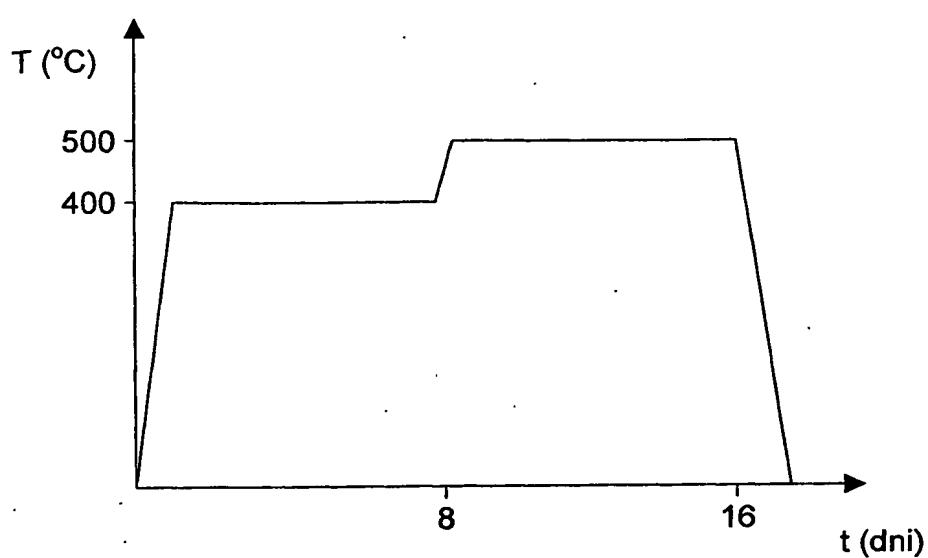
Pełnomocnik:

  
Ewa Malewska

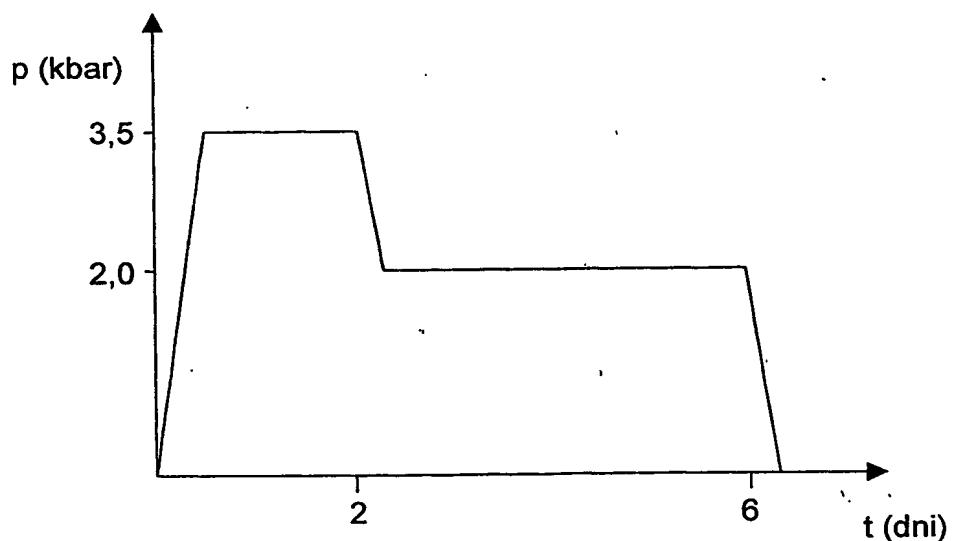
Rzecznik patentowy

357708

6



**Fig. 1**



**Fig. 2**

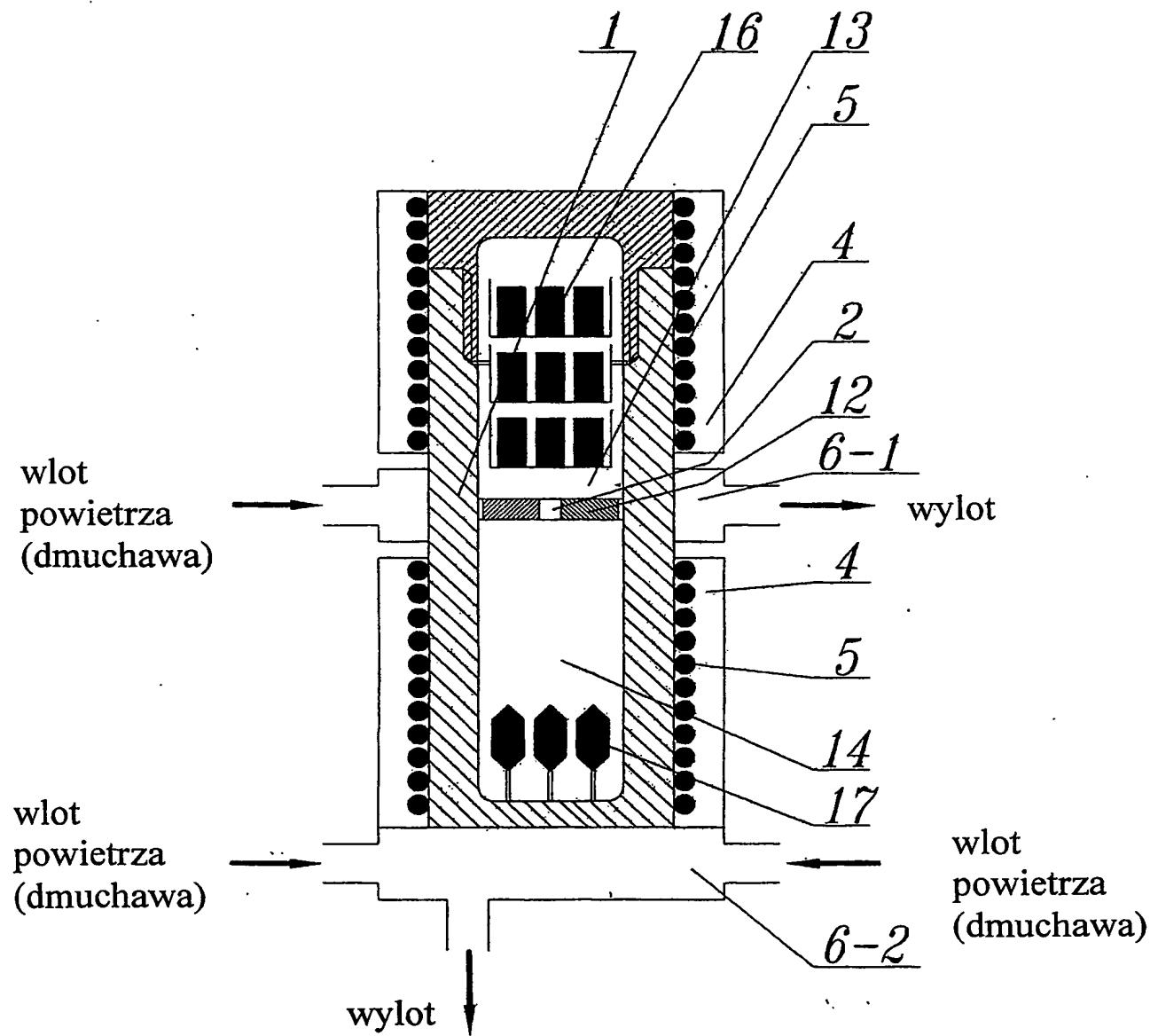


Fig. 3

357708

8

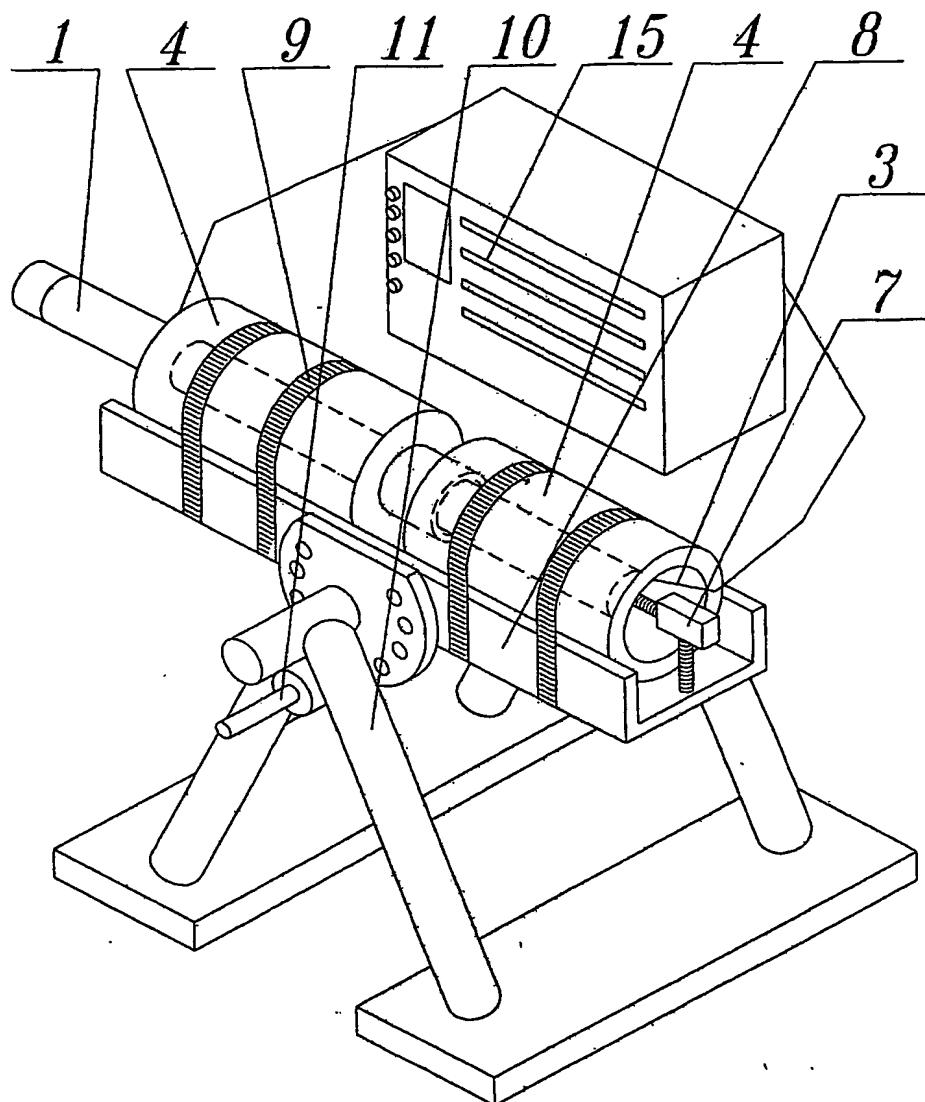


Fig. 4

357708

50

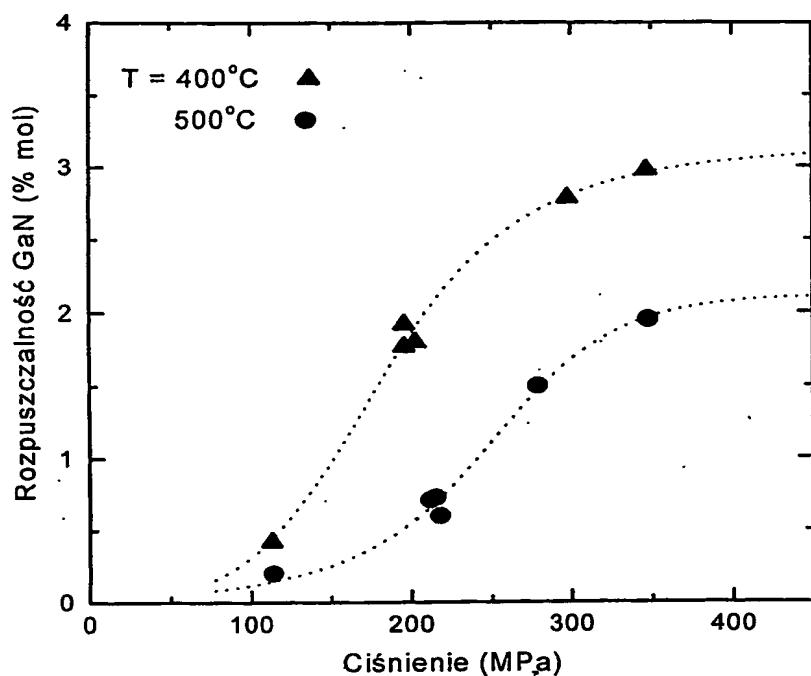


Fig. 5

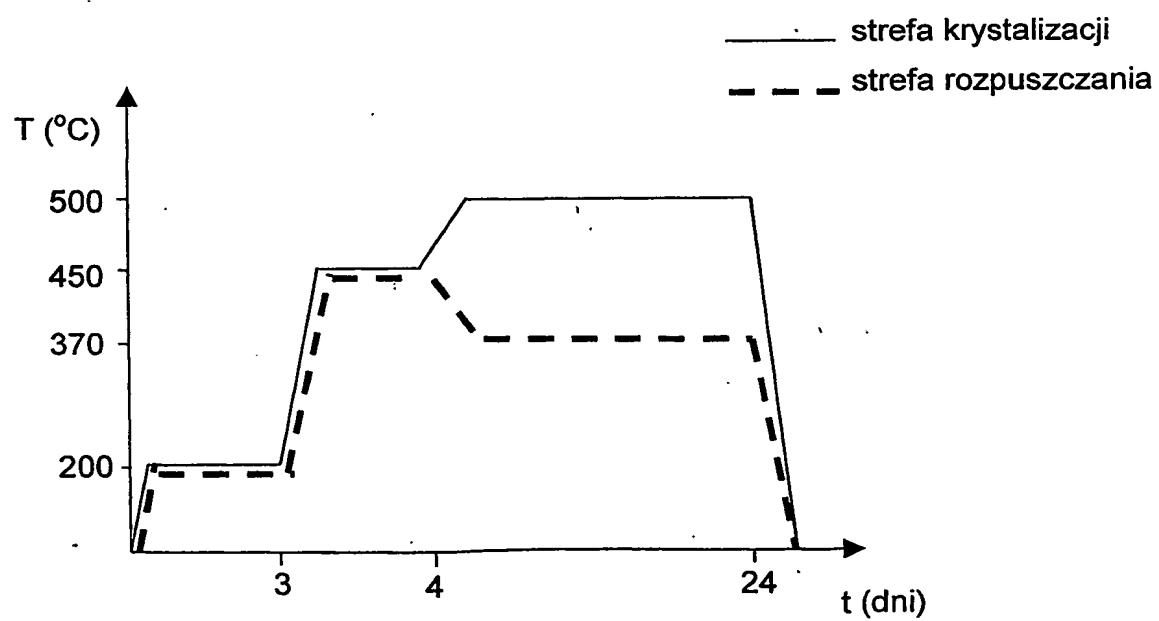


Fig. 6

## WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożo
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące